

УДК 541(64+135)

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГИДРАТАЦИИ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ¹

© 2007 г. В. М. Зеленковский, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов

Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии"
Национальной академии наук Беларусь

220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 04.05.2006 г.

Принята в печать 14.08.2006 г.

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты гидратации изолированных и соседних функциональных групп сильноосновных анионитов с использованием метода молекулярных фрагментов. В качестве противоионов рассмотрены ионы OH^- , F^- , Cl^- , Br^- и I^- . Показано, что Cl^- , Br^- и I^- прочно связываются с функциональной группой. Гидратация функциональной группы во всех случаях приводит к удалению анионов от катиона на расстояние, заметно превышающее сумму их ионных радиусов. Данный эффект проявляется уже в случае присоединения двух молекул воды. При взаимодействии соседних функциональных групп заметного изменения взаимного расположения ионов не происходит.

В соответствии с современными представлениями гидратация является одним из основных факторов, определяющих селективность и другие закономерности ионообменных процессов. Ранее мы проводили квантово-химическое моделирование процессов гидратации функциональных групп сульфополистирольных и карбоксильных катионитов [1, 2]. Иониты моделировали с помощью молекулярных фрагментов, включающих одно или несколько мономерных звеньев. В качестве ионов, компенсирующих заряд функциональной группы, были выбраны H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . В системы включали от 0 до 20 молекул воды. В результате расчетов установлено взаимное расположение ионов и молекул воды на различных стадиях гидратации, оценено состояние гидратной воды (т.е. найдено количество молекул воды, связанных с противоионом и функциональной группой, по отдельности или вместе, а также связанных только с другими молекулами воды). Полученная информация позволила установить возможные механизмы ступенчатой гидратации и природу различий в селективности исследованных катионитов.

Структуры сильноосновных анионитов, полученные в результате компьютерного моделирования методами молекулярной механики, и характер зависимостей свойство–состав для данных ионитов показывают, что в них преобладают изолированные функциональные группы и обменные центры, имеющие только одного ближайшего соседа [3, 4]. В настоящей работе по методике, описанной ранее [1, 2], проведены неэмпирические квантово-химические расчеты гидратации молекулярных моделей изолированных и соседних функциональных групп сильноосновных анионитов (триметил-*n*-этилбензиламмоний или его димер). В качестве противоионов взяты OH^- , F^- , Cl^- , Br^- и I^- , модели включали от 0 до 30 молекул воды.

Для расчетов использовали программный пакет GAMESS [5], базисный набор MINI [6]. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров до достижения минимумов полных электронных энергий. Методы создания начальных структур для оптимизации геометрии описаны в работе [1].

Проанализируем взаимное расположение ионов и молекул воды для изолированных функциональных групп на различных стадиях гидратации. Результаты расчетов гидратных структур для изолированной функциональной группы чет-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X05-256).

E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by (Солдатов Владимир Сергеевич).

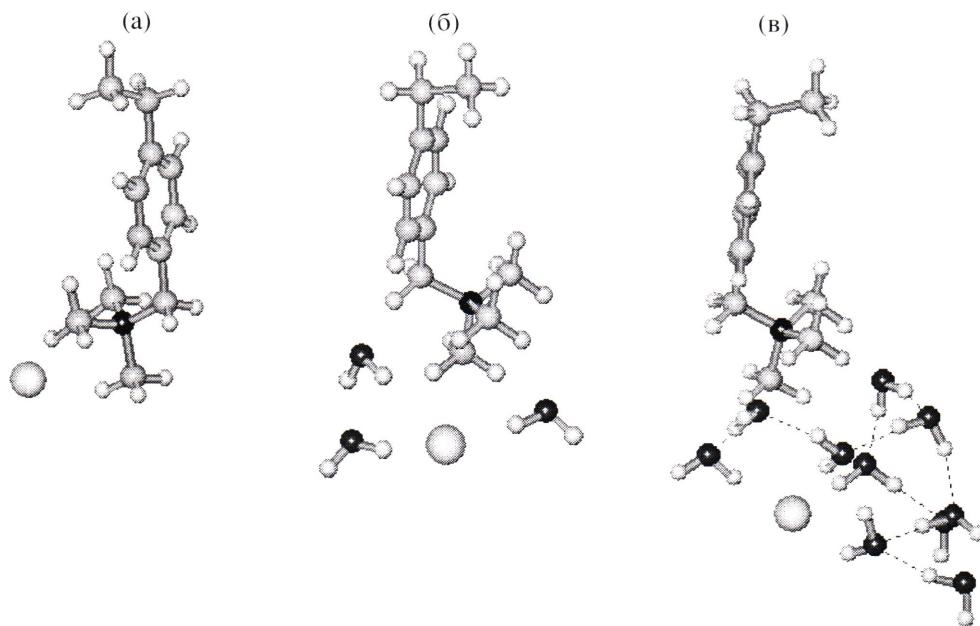
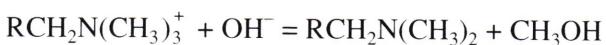


Рис. 1. Структура изолированной функциональной группы сильноосновного анионита с Cl^- в качестве противоиона. а – безводная, б – гидратированная тремя молекулами воды, в – гидратированная десятью молекулами воды.

вертичного аммониевого основания показаны на рис. 1. Квантово-химическое моделирование позволяет получить сведения о координатах всех атомов, зарядах на атомах, порядках связей между ними. Следует отметить, что подробный анализ этих данных неэффективен без сопоставления с многочисленными экспериментальными данными и является нереальным в рамках статьи, поэтому далее мы рассматриваем только некоторые основные закономерности, следующие из результатов расчетов.

В табл. 1 приведены расстояния от аниона до атома азота функциональной группы. Видно, что в безводном состоянии ионы Cl^- , Br^- , Γ расположены на гораздо более близких расстояниях от

атома азота, чем в кристаллах солей триметиламмония. Это указывает на сильное связывание аниона функциональной группой (гидратная структура для Cl^- приведена на рис. 1а). В то же время расчеты показали, что безводных солей OH^- и F^- не существует. Если в системе находится менее трех молекул воды (OH^-) или менее двух (F^-), четвертичное аммониевое основание разрушается с превращением в третичное. Уравнение такой реакции с участием OH^- может быть записано в виде



Возможно также образование этилена и этанола. Этим могут объясняться затруднения, возникаю-

Таблица 1. Расстояния от противоиона до атома азота функциональной группы

Противоион	$\text{R}_\text{I} + \text{R}_\text{N}$, нм	Число молекул воды						
		0	1	2	3	5	7	10
OH	–	–	–		0.398	0.502	0.517	0.579
F	–	–	–	0.349	0.377	0.378	0.496	0.576
Cl	0.434	0.368	0.379	0.379	0.403	0.462	0.523	0.518
Br	0.439	0.383	0.413	0.469	0.442	0.458	0.526	0.534
I	0.457	0.419	0.442	0.464	0.471	0.487	0.548	0.557

Примечание. Расстояния $\text{A}^- - \text{N}$ определены из рентгеноспектрального анализа кристаллов $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{A}$ [7].

Таблица 2. Распределение молекул воды в гидратных структурах четвертичных аммониевых анионитов

Анион	<i>n</i>	Количество молекул воды						
		1	2	3	4	5	7	10
OH ⁻	<i>n_I</i>			0	1	1	3	2
	<i>n_R</i>			0	0	1	3	4
	<i>n_{RI}</i>			3	2	2	0	1
	<i>n_W</i>			0	1	1	1	3
F ⁻	<i>n_I</i>		0	0	0	1	1	2
	<i>n_R</i>		0	0	1	1	1	2
	<i>n_{RI}</i>		2	3	3	2	3	1
	<i>n_W</i>		0	0	0	1	2	5
Cl ⁻	<i>n_I</i>	0	0	0	0	0	3	3
	<i>n_R</i>	0	0	1	1	2	1	2
	<i>n_{RI}</i>	1	2	2	2	3	2	1
	<i>n_W</i>	0	0	0	1	1	1	4
Br ⁻	<i>n_I</i>	1	0	1	1	0	3	3
	<i>n_R</i>	0	0	0	1	1	1	2
	<i>n_{RI}</i>	0	2	2	2	2	2	1
	<i>n_W</i>	0	0	0	0	2	1	4
I ⁻	<i>n_I</i>	0	0	1	0	0	3	3
	<i>n_R</i>	0	0	0	1	2	2	1
	<i>n_{RI}</i>	1	2	2	3	2	2	2
	<i>n_W</i>	0	0	0	0	1	1	4

щие при сушке ионитов в гидроксильной форме [8, 9].

Гидратация функциональной группы во всех случаях приводит к удалению анионов от катиона на расстояние, заметно превышающее сумму их ионных радиусов. Данный эффект проявляется уже в случае присоединения двух молекул воды. Из рис. 1б видно, что молекулы воды располагаются ближе к функциональной группе, чем анион. Высказанное ранее предположение о соединении двух гидрофобных ионов $\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ и An^- ($\text{An}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), обусловливающем высокую селективность анионного обмена [10], противоречит результатам квантово-химических расчетов. По этим данным гидрофобный эффект проявляется в образовании полости в структуре воды и в увеличении расстояния между большими анионами и ближайшими молекулами воды. Образование ионных пар, окруженных молекулами воды, является энергетически невыгодным.

Как показано ранее в [1, 2], все молекулы воды в гидратной структуре можно разделить на четыре группы по типу взаимодействия с ионами: связанные только с катионом (n_I); связанные только с функциональной группой (n_R); связанные одновременно с катионом и функциональной группой (n_{RI}); молекулы воды, не связанные с ионами, а связанные только с другими молекулами воды (n_W). Разумеется, что молекулы воды, связанные по первым трем типам, могут также взаимодействовать с молекулами воды, принадлежащими к четвертому типу.

Результаты анализа состояния гидратной воды, приведенные в табл. 2, позволяют получить информацию о механизмах ступенчатой гидратации анионов. Например, в случае иона хлора первая и вторая молекулы воды присоединяются так, чтобы одновременно взаимодействовать с ионом и функциональной группой. Следующие три молекулы воды последовательно связываются с ионом, функциональной группой и гидратной водой. Далее еще две молекулы гидратируют ион,

Таблица 3. Вероятности распределения воды между двумя соседними функциональными группами

H_2O на группу	RSO_3^-				$RCOO^-$				$RN(CH_3)_3^+$			
	Li^+		Na^+		Li^+		Na^+		Cl^-		Br^-	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
1	1/1	1.00	1/1	1.00	1/1	1.00	0/2	0.94	1/1	1.00	1/1	1.00
2	1/3	1.00	1/3	1.00	2/2	0.96	2/2	0.98	1/3	1.00	2/2	1.00
					1/3	0.04	1/3	0.01				
							0/4	0.01				
3	3/3	1.00	3/3	1.00	3/3	1.00	2/4	0.78	3/3	0.99	2/4	1.00
							3/3	0.22	1/5	0.01		
4	3/5	1.00	4/4	0.78	2/6	0.96	4/4	1.00	3/5	1.00	3/5	1.00
					3/5	0.22	3/5	0.04				
5	5/5	0.97	3/7	0.83	4/6	0.56	4/6	0.97	5/5	0.98	5/5	0.98
			3/7	0.03	5/5	0.17	2/8	0.44	5/5	0.03	4/6	0.02
6	5/7	1.00	5/7	1.00	6/6	1.00	6/6	1.00	6/6	0.82	6/6	1.00
									3/9	0.18		
7	7/7	1.00	7/7	1.00	6/8	1.00	6/8	1.00	5/9	0.96	7/7	1.00
									6/8	0.04		

Примечание. а – распределение молекул воды между двумя соседними взаимодействующими функциональными группами, б – вероятность реализации данного распределения.

а следующие уже не вступают во взаимодействие с ионами и взаимодействуют только с гидратной водой. Отметим, что механизмы гидратации ионов хлора, брома и йода подобны, но не тождественны, что, несомненно, связано с различными ионными радиусами и соответственно геометрическими особенностями взаимодействий в системе вода–ион–функциональная группа. Кроме того, как видно из таблицы, в процессе гидратации возможно перераспределение гидратной воды, т.е. при присоединении очередной молекулы воды уже имеющаяся молекула переходит, например, от взаимодействия с ионом к взаимодействию еще и с функциональной группой. Это может приводить к разной вероятности реализации гидратов, содержащих различное количество молекул воды. В реальных ионообменных системах молекулы воды разделяются между функциональными группами исходя из энергетической выгодности образования конкретных гидратных структур. Поэтому не все гидратные структуры реализуются. Чтобы оценить вероятность возникновения различных гидратных структур, необходимо рассчитать представительные фраг-

менты, включающие до десяти функциональных групп, что требует огромных компьютерных ресурсов и в настоящее время нереально. Однако можно оценить распределение молекул воды между невзаимодействующими изолированными функциональными группами из сумм полных энергий соответствующих гидратных структур с использованием распределения Больцмана. Такие данные представлены в табл. 3. Видно, что для разных противоионов наиболее вероятные гидратные структуры различаются и должны отдельно рассматриваться для каждой конкретной ситуации. Например, в случае Cl^- при четырех молекулах воды (по две на функциональную группу, как указано в первом столбце таблицы) одна функциональная группа будет гидратироваться одной молекулой воды, а другая – тремя. В случае Br^- наиболее вероятным является взаимодействие каждой функциональной группы с двумя молекулами воды.

Далее проанализируем результаты расчетов соседних функциональных групп, которые проводили для систем, включающих Cl^- в качестве противоиона и десять молекул воды на каждую

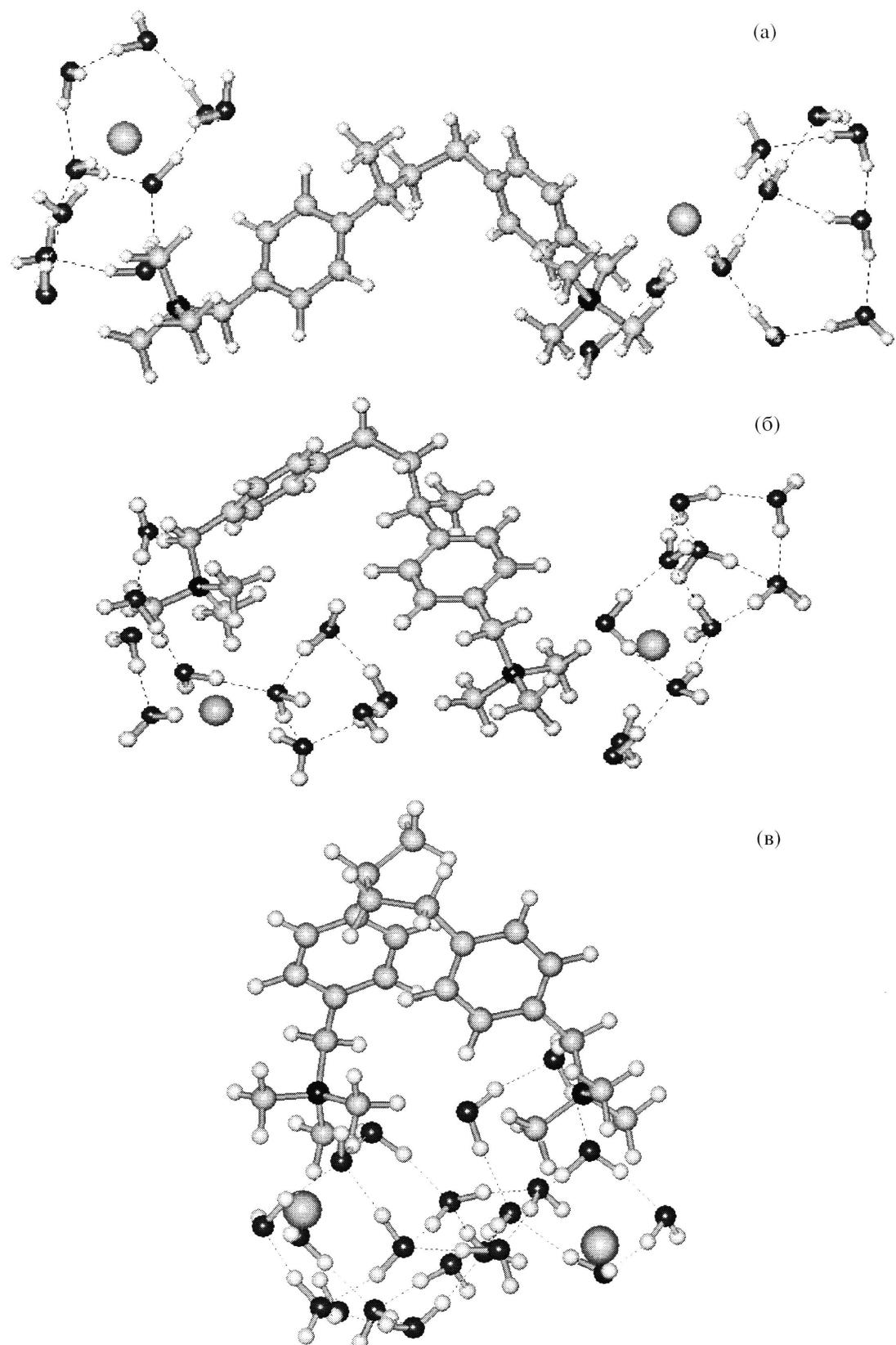


Рис. 2. Гидратные структуры, образованные соседними функциональными группами сильноосновных анионов с ионами Cl^- в качестве противоиона.

функциональную группу. По результатам расчетов можно выделить три наиболее типичные гидратные структуры, приведенные на рис. 2. Возможность их образования определяется начальным расположением функциональных групп. При этом заметную роль играет торсионный угол между бензольным кольцом и аммониевым радикалом. В безводных структурах вращение вокруг данного угла происходит практически безбарьерно. В структурах 2а и 2б взаимное расположение ионов и молекул воды аналогично изолированной функциональной группе. Для структуры 2в характерно взаимодействие между всеми молекулами воды, что способствует уменьшению взаимодействия между ионами и молекулами воды и как бы уменьшает эффективное число молекул воды для каждого из ионов. Это приводит к уменьшению расстояний между ионом и функциональной группой до 0.45 нм, что для изолированной функциональной группы соответствует гидратации пятью молекулами воды.

Высокая симметрия и большие пространственные размеры четвертичного аммониевого основания, а также отсутствие угловой направленности связей анион–вода приводят к наличию достаточно большого числа практически равновероятных гидратных структур, отличающихся взаимным расположением ионов и атомов относительно бензольного кольца, что не характерно для катионитов. Это может облегчить реализацию структур переходных состояний процессов ионного обмена в анионитах. Например, второй анион может абсолютно свободно взаимодействовать с функциональной группой без существенных изменений

предыдущей гидратной структуры, тогда как в карбоксильных катионитах для процесса ионного обмена необходим разрыв сильной связи между катионом и атомом кислорода карбоксильной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Bez'yazychnaya T.V. // Ion Exchange Technology for Today and Tomorrow (Proc. IEX'04) / Ed. by Cox M. London, 2004. P. 365.
2. Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В., Солдатов В.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1759.
3. Солдатов В.С., Безъязычная Т.В., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1080.
4. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Bez'yazychnaya T.V. // React. Funct. Polymers. 2003. V. 54. № 1–3. P. 63.
5. Schmidt W.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
6. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984.
7. Eisenman G. // Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange / Ed. by Liberty L., Helferich F. Martinus Nijhoff Publishers. Lancaster: The Hague, 1983. P. 121.
8. Новицкая Л.В., Сосинович З.И., Солдатов В.С. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 5. С. 990.
9. Новицкая Л.В., Сосинович З.И., Солдатов В.С. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 6. С. 1186.
10. Reichenberg D. // Ion Exchange / Ed. by Marinsky J. A. New York: Marcel Dekker, 1966. V. 1. Ch. 3. P. 227.

Hydration of Strongly Basic Anionites: Ab Initio Calculations

V. M. Zelenkovskii, T. V. Bez'yazychnaya, and V. S. Soldatov

*State Research Institution, Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

e-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Abstract—For the hydration of isolated and adjacent functional groups of strongly basic anionites, ab initio quantum-chemical calculations have been performed via the molecular fragment method. As counterions, OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , and I^- ions have been tested. It has been shown that Cl^- , Br^- , and I^- ions are strongly bonded to the functional groups. The hydration of the functional groups in all cases leads to the removal of anions from a cation at a distance that is markedly larger than the sum of their ionic radii. This effect makes itself evident even in the case of addition of two water molecules. During interaction of adjacent functional groups, no appreciable change in the mutual arrangement of ions takes place.